

2/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007682457

WPI Acc No: 1988-316389/198845

**Photoinitiator system dissolved in addn. polymerisable monomer -
comprises aryl-iodonium salt sensitising carbonyl cpd. and electron donor**
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN); 3M INNOVATIVE

PROPERTIES CO (MINN)

Inventor: ALI M; OXMAN J D; PALAZZOTTO M C; UBEL F A; ALI Z M; UBEL A F;
ALI M Z

Number of Countries: 011 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 290133	A	19881109	EP 88302778	A	19880329	198845 B
BR 8801531	A	19881108				198850
JP 63273602	A	19881110	JP 8881169	A	19880401	198851
CA 1323949	C	19931102	CA 562679	A	19880328	199350
US 5545676	A	19960813	US 8734065	A	19870402	199638
			US 92840880	A	19920225	
			US 94365494	A	19941228	
JP 2744789	B2	19980428	JP 8881169	A	19880401	199822
EP 290133	B1	19981028	EP 88302778	A	19880329	199847
DE 3856261	G	19981203	DE 3856261	A	19880329	199903
			EP 88302778	A	19880329	
US 6017660	A	20000125	US 8734065	A	19870402	200012
			US 92840880	A	19920225	
			US 94365494	A	19941228	
			US 96695566	A	19960812	
			US 9894184	A	19980609	

Priority Applications (No Type Date): US 8734065 A 19870402; US 92840880 A 19920225; US 94365494 A 19941228; US 96695566 A 19960812; US 9894184 A 19980609

Cited Patents: A3...9018; No-SR.Pub; US 3808006; US 4228232; US 4250053; US 4351708; US 4576975

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 290133	A	E 19		

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI SE

US 6017660	A	G03C-001/73	Cont of application US 8734065
			Cont of application US 92840880
			Cont of application US 94365494
			Cont of application US 96695566
			Cont of patent US 5545676

US 5545676	A	11 C08F-002/46	Cont of application US 8734065
			Cont of application US 92840880

JP 2744789	B2	15 C08F-002/50	Previous Publ. patent JP 63273602
------------	----	----------------	-----------------------------------

EP 290133	B1	E C08F-002/50
-----------	----	---------------

Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI SE

DE 3856261	G	C08F-002/50	Based on patent EP 290133
CA 1323949	C	C08F-002/50	

Abstract (Basic): EP 290133 A

Addn. polymerisable compsn. comprises a free radical-polymerisable monomer and a photoinitiator system soluble in the monomer comprising an aryliodonium salt, (I) a sensitising cpd. (II) and an electron donor (III). (II) is capable of absorbing light in the range 300-1000 nm and is capable of sensitising 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl) -s-tri

azine. (III) is different from (II) and has an oxidn. potential greater than 0 but less than that of p-dimethoxybenzene.

USE/ADVANTAGE - Compsn. cures rapidly and deeply upon irradiation at 300-1000 nm even when loaded with fillers. Used for graphic arts imaging, printing plates, photoresists, solder masks, coated abrasives, magnetic media, adhesives or in car body repair or dentistry.

0/0

Abstract (Equivalent): US 5545676 A

An addition-polymerisable composition comprising:

- a) free-radically-polymerisable monomer, and
- b) photoinitiator system, soluble in the monomer, comprising photochemically effective amts. of
 - i) aryliodonium salt,
 - ii) sensitising compound capable of absorbing light within the range of wavelengths between about 300 and about 1000 nanometer and capable of sensitizing 2-methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazine, and
 - iii) electron donor compound, the donor being different from the sensitizing compound where the oxidation potential of the donor is greater than zero and less than or equal to p-dimethoxybenzene vs. a saturated calomel electrode.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A18; A89; A96; D21; E19; G03; G06; P73; P83; P84; V04

International Patent Class (Main): C08F-002/46; C08F-002/50; G03C-001/73

International Patent Class (Additional): A61K-006/08; B32B-027/16;

C08F-020/06; C09D-011/10; G03C-001/68; G03F-007/028; G03F-007/029

?

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Übersetzung der
europäischen Patentschrift
(37) EP 0 290 133 B 1
(10) DE 38 56 261 T 2

(51) Int. Cl. 6:
C 08 F 2/50
G 03 C 1/73
A 61 K 6/08

(30) Unionspriorität:
34065 02. 04. 87 US

(73) Patentinhaber:
Minnesota Mining and Mfg. Co., Saint Paul, Minn.,
US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

(72) Erfinder:
Palazzotto, Michael C. c/o Minnesota Mining and,
P.O. Box 33427 St. Paul Minnesota 55133, US; Ubel
III, Andrew F. c/o Minnesota Mining and, P.O. Box
33427 St. Paul Minnesota 55133, US; Oxman, Joel
D. c/o Minnesota Mining and, P.O. Box 33427 St.
Paul Minnesota 55133, US; Ali, Zaki M. c/o
Minnesota Mining and, P.O. Box 33427 St. Paul
Minnesota 55133, US

(54) Ternar-Photoinitiatorsystem für Additionspolymerisation

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen
das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen
und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden
ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht
worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 38 56 261 T 2

DE 38 56 261 T 2

08.12.98

88302778.1

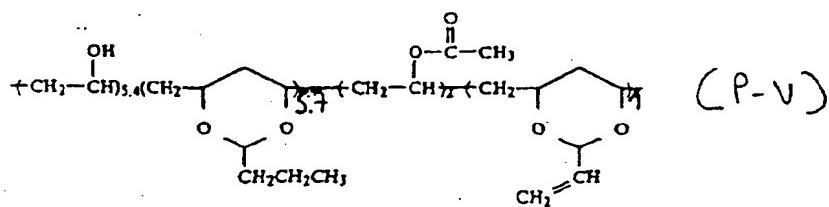
Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft Photoinitiator-systeme zur Verwendung in der (radikalisch initiierten) Additionspolymerisation.

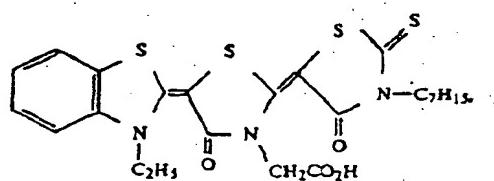
Ausgangssituation

Aryliodonium-Salze wurden schon früher zur Verwendung als Photoinitiatoren in additionspolymerisierbaren Zusammensetzungen beschrieben. Fundstellen im Zusammenhang mit diesen Zusammensetzungen schließen ein: die US-P-3 729 313, 3 741 769, 3 808 006, 4 228 232, 4 250 053 und 4 428 807; H.J. Timpe und H. Baumann, Wiss. Z. Techn. Hochsch. Leuna-Merseburg, 26, 439 (1984); H. Baumann, B. Strehmel, H.J. Timpe und U. Lammel, J. Prakt. Chem., 326 (3), 415 (1984); und H. Baumann, U. Oertel und H.J. Timpe, Europ. Polym. J., 22 (4), 313 (3. April 1986).

Die vorsehend erwähnte US-A-4 228 232 (Rousseau) offenbart photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die eine Monomer-enthaltende, ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, verschiedene andere Monomere und ein radikalisches Photoinitiatorsystem umfassen. In einem der Beispiele offenbart Rousseau, daß eine Lösung hergestellt wurde aus 0,3 g



0,4 g Pentaerythrittetraacrylat, 0,22 g eines Carboxy-substituierten Urethanoligomers (P-II), 0,04 g Diphenyliodonium-hexafluorophosphat, 0,02 g



(CEBH - Radikalinitiator), 1,28 g Methylethylketon, 0,47 g Wasser, 7,36 g Isopropanol und 6 Tropfen einer 20 Gew.%igen Lösung Triethylamin in n-Propanol. Die Lösung wurde mit Spiralrakeln auf gekörntem und anodisiertem Aluminium mit Beschichtungsmassen von 0,95; 1,36 und 2,04 g/m² aufgetragen. Einige der Beschichtungen wurden mit einer 10 Gew.%igen Lösung Poly(vinylalkohol) unter Verwendung eines #8-Drahtrakels aufgetragen. Die Beschichtungen wurden unter Verwendung eines Argon-Lasers bei 488 nm exponiert und durch Anwischen mit einem Wattebausch und einer wäßrigen Lösung von 0,35 % Natriummetasilicat und 0,25 % Natrium-(niederes Alkyl)naphthalensulfonat entwickelt. Der Laserstrahl wurde durch ein 21stufiges Stouffer-Plättchen geleitet. Allerdings ist die geringe Menge von Triethylamin gerade ausreichend, um die Säure im Oligomer P-II zu neutralisieren, so daß das Triethylamin nicht als Donator dient. Wo bei Rousseau Basen verwendet wurden, ist die Menge stets gerade ausreichend, um die Säure zu neutralisieren, so daß es keine Donatorwirkung gibt.

Ebenfalls wurden bereits Mono- und Diketone zur Verwendung als Photoinitiatoren in additionspolymerisierbaren Zusammensetzungen beschrieben. Fundstellen im Zusammenhang mit diesen Zusammensetzungen schließen ein: 3 427 161, 3 756 827, 3 759 807 und 4 071 424; BP-A-1 304 112; EP-A-150 952 und in Chem. Abs. 95:225704U.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung gewährt eine additionspolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:
eine aditionspolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:

- (a) radikalisch polymerisierbares Monomer und
- (b) Photoinitiatorsystem, löslich in dem Monomer und umfassend photochemisch wirksame Mengen von:
 - (i) Aryliodonium-Salz,
 - (ii) sensibilisierende Verbindung, die irgendwo innerhalb des Wellenlängenbereichs von 300 ... 1.000 Nanometer Licht absorbieren kann und 2-Methyl-4,6-bis(trichlor-methyl)-s-triazin sensibilisieren kann, sowie

08.12.96

3

(iii) Elektronendonator-Verbindung ("Donator") mit einem Oxidationspotential E_{ox} , dadurch gekennzeichnet, daß der Donator verschieden ist von der sensibilisierenden Verbindung und Null < E_{ox} (Donator) $\leq E_{ox}$ (p-Dimethoxybenzol) gilt, wobei die Elektronendonator-Verbindung auf mindestens eine der folgenden Verbindungen (i) des Aryliodonium-Salzes und (ii) der sensibilisierenden Verbindung als Elektronendonator wirkt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gewähren eine sehr nützliche Kombination von Vernetzungsgeschwindigkeit, Vernetzungstiefe und Gebrauchsfähigkeitsdauer. Sie vernetzen selbst dann gut, wenn sie mit großen Mengen Füllstoffen gefüllt sind und lassen sich in einer Vielzahl von Anwendungen verwenden, einschließend Bilderzeugung auf dem Gebiet der Graphik (z.B. für Farbkopiesysteme, vernetzbare Druckfarben oder silberfreie Bilderzeugung), Druckplatten (z.B. Projektionsplatten oder Laserplatten), Photoresists, Lötmasken, beschichtete Schleifmittel, magnetische Aufzeichnungsmittel, photovernetzbare Klebstoffe (z.B. für orthodontische Materialien) und photovernetzbare Verbundstoffe (z.B. für Karosseriereparaturen oder Zahntechnik).

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Herstellen von photopolymerisierten Zusammensetzungen und daraus hergestellten polymerisierten Artikeln.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Photoinitiatorsystems kann eine große Vielzahl von Monomeren photopolymerisiert werden. Geeignete Monomere enthalten mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung, können Oligomere sein und können sich einer Additionspolymerisation unterziehen lassen. Diese Monomere schließen ein: Mono-, Di- oder Polyacrylate und -methacrylate, wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glyceroldiacrylat, Glyceroltriacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimeth-

crylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrit-tetramethacrylat, Sorbitolhexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxypyhenyldimethylmethan, Trishydroxyethylisocyanurat-trimethacrylat; Di-bis-acrylate und Bis-methacrylate von Polyethylenglykolen einer relativen Molekülmasse von 200 bis 500, copolymerisierbare Mischungen von acrylierten Monomeren, wie beispielsweise die der US-P-4 652 274, sowie acrylierte Oligomere, wie beispielsweise die der US-P-4 642 126; ungesättigte Amide, wie beispielsweise Methylen-bis-acrylamid, Methylen-bismethacrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-acrylamid und beta-Methacrylaminoethylmethacrylat; sowie Vinyl-Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, Diallylphtalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Mischungen von zwei oder mehreren Monomeren können nach Erfordernis verwendet werden.

Das Monomer wird mit einem dreikomponentigen oder mit einem ternären Photoinitiatorsystem vereinigt. Die erste Komponente in dem Photoinitiatorsystem ist das Iodonium-Salz, d.h. ein Diaryliodonium-Salz. Das Iodonium-Salz sollte in dem Monomer löslich sein und vorzugsweise lagerfähig sein (d.h. nicht spontan eine Polymerisation unterstützen), wenn es darin in Gegenwart des Sensibilisators und Donators aufgelöst wird. Dementsprechend kann die Wahl eines speziellen Iodonium-Salzes in gewissem Maß von dem speziellen Monomer, Sensibilisator und Donator abhängen, die gewählt werden. Geeignete Iodonium-Salze wurden beschrieben in den US-P-3 729 313, 3 741 769, 3 808 006, 4 250 053 und 4 394 403. Das Iodonium-Salz kann ein einfaches Salz sein (z.B. ein Anion enthalten, wie beispielsweise Cl^- , Br^- , I^- oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$) oder kann ein Metallkomplex-Salz sein (z.B. ein Anion enthalten, wie beispielsweise BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , SbF_5OH^- oder AsF_6^-). Nach Erfordernis können Mischungen von Iodonium-Salzen verwendet werden.

Bevorzugte Iodonium-Salze schließen ein: Diphenyl-

iodonium-Salze, wie beispielsweise Diphenyliodoniumchlorid, Diphenyliodoniumhexafluorophosphat und Diphenyliodoniumtetrafluorborat.

Die zweite Komponente in dem Photoinitiatorsystem ist der Sensibilisator. Der Sensibilisator sollte in dem Monomer löslich sein und irgendwo im Wellenlängenbereich zwischen etwa 300 und etwa 1.000 nm und vorzugsweise etwa 400 und etwa 700 nm und am meisten bevorzugt etwa 400 bis etwa 600 nm zur Lichtabsorption in der Lage sein. Der Sensibilisator ist außerdem in der Lage, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin zu sensibilisieren, wobei die in US-P-3 729 313 beschriebene Testprozedur angewendet wird. Unter Verwendung von derzeit verfügbaren Materialien wird dieser Test wie folgt ausgeführt. Es wird eine Standard-Prüflösung mit der folgenden Zusammensetzung zubereitet:

5,0 Teile einer 5%igen (Gewicht/Volumen) Lösung in Methanol mit einer relativen Molekülmasse von 45.000 ... 55.000, 9,0 ... 13,0 % Hydroxyl-Gehalt aufweisendes Polyvinylbutyral ("Butvar B76", Monsanto),

0,3 Teile Trimethylolpropantrimethacrylat,

0,03 Teile 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin (siehe Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924-2930 (1969)).

Zu dieser Lösung werden 0,01 Teile der als ein Sensibilisator zu testenden Verbindung zugesetzt. Die Lösung wird auf eine 0,05 mm starke, durchsichtige Polyester-Folie unter Verwendung einer Rakelöffnung von 0,05 mm aufgerakelt und die Beschichtung für etwa 30 Minuten luftgetrocknet. Auf die getrocknete und jedoch noch weiche und klebrige Beschichtung wird mit einem Minimum an eingeschlossener Luft eine 0,05 mm starke durchsichtige Polyester-Deckfolie vorsichtig aufgebracht. Die resultierende Sandwich-Konstruktion wird sodann für 3 Minuten mit einem von einer Wolframlampe einfallenden Licht mit 161.000 Lux belichtet, die Licht sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Bereich liefert ("FCH" 650 Watt Quarz-Iod-Lampe, General Electric).

Die Belichtung erfolgt durch eine Matrize, um in der

Konstruktion belichtete und nichtbelichtete Bereiche zu schaffen. Nach der Belichtung wird die Deckfolie entfernt und die Beschichtung mit feindispersem Farbpulver behandelt, wie beispielsweise Farbtonerpulver des in der Xerographie üblicherweise verwendeten Typs. Wenn die getestete Verbindung ein Sensibilisator ist, wird das Trimethylolpropan-trimethacrylat-Monomer in den lichtexponierten Bereichen durch die vom Licht erzeugten freien Radikale des 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-Triazins polymerisiert sein. Da die polymerisierten Bereiche weitgehend klebfrei sind, wird das Farbpulver selektiv lediglich an den klebrigen, nichtexponierten Bereichen der Beschichtung haften und ein sichtbares Bild entsprechend der Matrize liefern.

Vorzugsweise wird zusätzlich zu dem Durchlaufen des vorgenannten Tests ein Sensibilisator auch auf der Grundlage der Berücksichtigung der Gebrauchsfähigkeitsdauer ausgewählt. Dementsprechend kann die Wahl eines speziellen Sensibilisators in gewissem Umfang von dem speziellen Monomer, dem Iodonium-Salz und dem Donator abhängen, die gewählt werden.

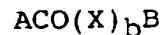
Man nimmt an, daß geeignete Sensibilisatoren Verbindungen in den folgenden Kategorien einschließen: Ketone, Cumarin-Farbstoffe (z.B. Ketocumarine), Xanthen-Farbstoffe, Acridin-Farbstoffe, Thiazol-Farbstoffe, Thiazin-Farbstoffe, Oxazin-Farbstoffe, Azin-Farbstoffe, Aminoketon-Farbstoffe, Porphyrine, aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe, p-substituierte Aminostyrylketon-Verbindungen, Aminotriaryl-methane, Merocyanine, Squarylium-Farbstoffe und Pyridinium-Farbstoffe. Ketone (z.B. Monoketone oder alpha-Diketone), Ketocumarine, Aminoarylketone und p-substituierte Aminostyrylketon-Verbindungen sind bevorzugte Sensibilisatoren. Bei Anwendungen, die eine hohe Empfindlichkeit erfordern (z.B. auf dem Gebiet der Graphik) wird der Einsatz eines Sensibilisators bevorzugt, der einen Julolidinyl-Teil enthält. Bei Anwendungen, die eine tiefe Vernetzung benötigen (z.B. Vernetzung von Verbundstoffen mit starker Füllung) wird der Einsatz von Sensibilisatoren bevorzugt, die einen

06.12.96:

7

Extinktionskoeffizienten unterhalb von etwa 1.000 und mehr bevorzugt unterhalb von etwa 100 aufweisen, und zwar bei der gewünschten Wellenlänge der Bestrahlung zur Photopolymerisation.

Eine bevorzugte Klasse von Keton-Sensibilisatoren hat beispielsweise die Formel:



darin ist X CO oder CR^1R^2 , wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aralkyl sein können, b ist Null oder 1 und A und B können gleich oder verschieden sein und können substituierte (mit einem oder mehreren nichtstörenden Substituenten) oder nichtsubstituierte Aryl-, Alkyl-, Alkaryl- oder Aralkyl-Gruppen sein, oder A und B können gemeinsam eine cyclische Struktur bilden, die ein substituierter oder nichtsubstituierter cycloaliphatischer, aromatischer, heteroaromatischer oder kondensiert-aromatischer Ring sein kann.

Geeignete Ketone der vorgenannten Formel schließen ein: Monoketone ($b=0$), wie beispielsweise 2,2-, 4,4- oder 2,4-Dihydroxybenzophenon, Di-2-pyridylketon, Di-2-furanylketon, Di-2-thiophenylketon, Benzoin, Fluoren, Chalcon, Michler's Keton, 2-Fluor-9-fluoren, 2-Chorthioxanthone, Acetophenone, Benzophenone, 1- oder 2-Acetonaphthon, 9-Acetylanthracene, 2-, 3- oder 9-Acetylphenanthrene, 4-Acetyl biphenyl, Propiophenone, n-Butyrophenone, Valerophenone, 2-, 3- oder 4-Acetylpyridin, 3-Acetyl cumarin, u.dgl. Geeignete Diketone schließen Aralkyldiketone ein, wie beispielsweise Anthrachinon, Phenanthrenchinon, o-, m- und p-Diacetylbenzol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Diacetylnaphthalen, 1,5-, 1,8- und 9,10-Diacetyl anthracene, u.dgl. Geeignete alpha-Diketone ($b=1$ und $x=CO$) schließen ein: 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion, Benzil, 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Dihydroxylbenzil, Furil, Di-3,3'-indolylethandion, 2,3-Bornandion (Campferchinon), 2,3-Butandion, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Naphthachinon, Acenaphthachinon, u.dgl.

Bevorzugte Ketocumarine und p-substituierte Amino-

08.12.96

styrolketon-Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Die dritte Komponente in dem Photoinitiatorsystem ist der Elektronendonator. Es kann eine große Vielzahl von Donatoren eingesetzt werden. Der Donator ist in dem Monomer löslich und sollte der nachfolgend detaillierter diskutierten Beschränkung des Oxidationspotentials (E_{ox}) entsprechen. Vorzugsweise wird der Donator zum Teil auch auf der Grundlage der Berücksichtigung der Gebrauchsfähigkeitsdauer ausgewählt. Dementsprechend kann die Wahl eines speziellen Donators zum Teil von dem gewählten Monomer, Iodonium-Salz und Sensibilisator abhängen. Geeignete Donatoren sind in der Lage, die Geschwindigkeit der Vernetzung oder die Tiefe der Vernetzung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei Exponierung an Licht der gewünschten Wellenlänge zu erhöhen. Außerdem hat der Donator einen E_{ox} -Wert größer als Null und kleiner oder gleich E_{ox} (p-Dimethoxybenzol). Vorzugsweise liegt der Wert von E_{ox} (Donator) zwischen etwa 0,5 Volt und 1 Volt bezogen auf eine gesättigte Kalomelelektrode ("S.C.E."). Die Werte für E_{ox} (Donator) können experimentell gemessen werden oder Fundstellen entnommen werden, wie beispielsweise N. L. Weinburg, Herausg., "Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry", Bd. V (1975) und C. K. Mann und K. K. Barnes, "Electrochemical Reactions in Monoaqueous Systems" (1970).

Bevorzugte Donatoren schließen ein: Amine (einschließlich Aminoaldehyde und Aminosilane), Amide (einschließlich Phosphoramide), Ether (einschließlich Thioether), Carbamide (einschließlich Thiocarbamide), Ferrocen, Sulfinsäuren und ihre Salze, Salze von Ferrocyaniden, Ascorbinsäure und ihre Salze, Dithiocarbaminsäure und ihre Salze, Salze von Xanthaten, Salze von Ethylendiamintetraessigsäure und Salze von Tetraphenylborsäure. Der Donator kann nichtsubstituiert sein oder mit einem oder mehreren nichtstörenden Substituenten substituiert sein. Besonders bevorzugte Donatoren enthalten ein Elektronendonator-Atom, wie beispielsweise ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Atom und

08.12.98

9

ein abspaltbares Wasserstoffatom, das an einem Kohlenstoffatom oder einem Silicium-Atom in alpha-Stellung zu dem Elektronendonator-Atom gebunden ist.

Bevorzugte Amin-Donator-Verbindungen schließen ein: Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylamine, wie beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Triethanolamin, Amylamin, Hexylamin, 2,4-Dimethylanilin, 2,3-Dimethylanilin, o-, m- und p-Toluidin, Benzylamin, Aminopyridin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N'-Diethylethylendiamin, N,N'-Dibenzylethylendiamin, N,N'-Diethyl-1,3-propandiamin, N,N'-Diethyl-2-buten-1,4-diamin, N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin, Piperazin, 4,4'-Trimethylendipiperidin, 4,4'-Ethylendipiperidin, p-N,N-Dimethylaminophenethanol und p-N,N-Dimethylaminobenzonitril; Aminoaldehyde, wie beispielsweise p-N,N-Dimethylaminobenzaldehyd, p-N,N-Diethylaminobenzaldehyd, sowie 9-Julolidincarboxaldehyd und 4-Morpholinobenzaldehyd; sowie Aminosilane, wie beispielsweise Trimethylsilylmorpholin, Trimethylsilylpiperidin, Bis(dimethylamini)diphenylsilan, Tris(dimethylamino)methylsilan, N,N-Diethylaminotrimethylsilan, Tris(dimethylamino)phenylsilan, Tris(methylsilyl)amin, Tris(dimethylsilyl)amin, Bis(dimethylsilyl)amin, N,N-Bis(dimethylsilyl)anilin, N-Phenyl-N-adimethylsilylanilin und N,N-Dimethyl-N-dimethylsilylamin. Tertiäre aromatische Alkylamine und speziell solche mit mindestens einer elektronenabspaltenden Gruppe am aromatischen Ring haben gezeigt, daß sie über eine besonders gute Gebrauchsfähigkeitsdauer verfügen. Gute Gebrauchsfähigkeitsdauer wurde auch unter Verwendung von Aminen erhalten, die bei Raumtemperatur fest sind. Eine gute photographische Empfindlichkeit wurde unter Verwendung von Aminen erhalten, die ein oder mehrere Julolidinyl-Teile enthalten.

Bevorzugte Amid-Donator-Verbindungen schließen ein: N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, N-Methyl-N-phenylacetamid, Hexamethylphosphoramide, Hexaethylphosphoramide, Hexapropylphosphoramide, Trimorpholinophosphinoxid und Tripiperidinophosphinoxid.

Geeignete Ether-Donator-Verbindungen schließen ein:

08.12.98

10

4,4'-Dimethoxybiphenyl, 1,2,4-Trimethoxybenzol und 1,2,4,5-Tetramethoxybenzol.

Geeignete Harnstoff-Donator-Verbindungen schließen ein: N,N'-Dimethylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, N,N'-Diphenylharnstoff, Tetramethylthioharnstoff, Tetraethylthioharnstoff, Tetra-n-butylthioharnstoff, N,N-Di-n-butylthioharnstoff, N,N'-Di-n-butylthioharnstoff, N,N-Diphenylthioharnstoff und N,N'-Diphenyl-N,N'-diethylthioharnstoff.

Die drei Komponenten des Photoinitiatorsystems liegen in "photochemisch wirksamen Mengen" vor, d.h. in Mengen jeder Komponente, die ausreichend sind, um zu ermöglichen, daß das Monomer eine photochemische Gelierung oder Härtung bei Exponierung an Licht der gewünschten Wellenlänge eingeht. Vorzugsweise enthalten jeweils 100 Teile Monomer der photovernetzbaren Zusammensetzung 0,005 ... 10 Teile (mehr bevorzugt 0,1 ... 4 Teile) von jeweils dem Iodonium-Salz, Sensibilisator und Donator. Die Mengen jeder Komponente sind unabhängig variabel und müssen daher nichtnotwendigerweise gleich sein, wobei größere Mengen in der Regel ein schnelleres Vernetzen ermöglichen, allerdings bei kürzerer Gebrauchsfähigkeitsdauer. Sensibilisatoren mit hohen Extinktionskoeffizienten (z.B. oberhalb von etwa 10.000) bei der gewünschten Wellenlänge der Bestrahlung zur Photopolymerisation, werden in der Regel in verringerten Mengen verwendet.

Die photovernzbare Zusammensetzung kann je nach der gewünschten Endanwendung eine große Vielzahl von Adjuvantien enthalten. Geeignete Adjuvantien schließen ein: Lösemittel, Streckmittel, Harze, Bindemittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, anorganische oder organische verstärkende oder streckende Füllstoffe (in bevorzugten Mengen von etwa 10 % bis etwa 90 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung), Thixotropiermittel, Indikatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren, UV-Lichtschutzmittel, Medikamente (z.B. herauslösbarer Fluoride) u.dgl. Die Mengen und Arten dieser Adjuvantien und ihre Art und Weise des Zusatzes zur Zusammensetzung sind dem Fachmann auf dem Gebiet vertraut.

08.12.98

11

Die photovernetzbare Zusammensetzung kann unter Anwendung einer Vielzahl von Verfahren vernetzt werden. Es ist bequem, Lichtquellen einzusetzen, die ultraviolettes oder sichtbares Licht emittieren, wie beispielsweise Quarz-Halogenlampen, Wolfram-Halogenlampen, Quecksilverbogenlampen, Kohlebogen, Niederdruck-, Mitteldruck- und Hochdruck-Quecksilberdampflampen, Plasmabögen, Lichtemittierende Dioden und Laser. Ebenfalls lassen sich Elektronenstrahl-Bestahlung ("E-beam") und andere vernetzende Vorrichtungen einsetzen, die nicht von einer Lichtemission abhängig sind. Allgemein wird die Vernetzung durch Wärme oder eine inerte Atmosphäre beschleunigt.

Die folgenden Beispiele werden geboten, um das Verständnis der Erfindung zu erleichtern, ohne daß damit ihr Schutzmfang eingeschränkt wird. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen.

Sofern hierin verwendet, bedeutet C.EX. "Vergleichsbeispiel".

Beispiel 1

Es wurden drei Stammlösungen zubereitet aus 0,25 Teilen Kampferchinon (CPQ), 50 Teilen Triethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und 50 Teilen Bisphenol A-diglycidyletherdimethacrylat (BisGMA). Der ersten Lösung wurden 0,50 Teile Diphenyliodoniumhexafluorophosphat ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$) zugesetzt. Der zweiten Lösung wurden 0,25 Teile Natrium-p-toluolsulfinitat (STS) zugesetzt. Der dritten Lösung wurden 0,50 Teile $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ und 0,25 Teile STS zugesetzt. Jede Lösung wurde in eine Teflonform mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Tiefe von 2,5 mm gegossen, mit Polyester-Folie abgedeckt und für 10 Sekunden bestrahlt, indem eine tragbare Lampe zum Vernetzen mit sichtbarem Licht ("Visilux", 3M) verwendet wurde, deren Lichtausgangsende direkt auf die Polyester-Folie gesetzt wurde.

Die Lösungen, die lediglich CPQ $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ oder CPQ und STS enthielten, bildeten ein weiches Gel. Die Lösung, die CPS, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ und STS enthielt, härtete zu einem Feststoff

06.12.98

12

mit einer Barcol-Härte von 40 (Standard ASTM D-2583) sowohl an ihrer Oberseite als auch an ihrer Unterseite.

In einem weiteren Versuch wurden drei Stammlösungen aus 11,85 Teilen jedes der vorgenannten Monomere, 76 Teilen Füllstoff und 0,25 Teilen CPQ zubereitet. Der ersten Lösung wurden 0,25 Teile $\text{I}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ zugesetzt. Der zweiten Lösung wurden 0,25 Teile N,N-Dimethylaminophenethylalkohol ("D-1") zugesetzt. Der dritten Lösung wurden 0,25 Teile $\text{I}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ und 0,25 Teile D-1 zugesetzt. Jede Lösung wurde in einer vorstehend beschriebenen Form vernetzt, jedoch unter Verwendung einer 6 mm tiefen Form und einer Vernetzungsdauer von 20 Sekunden. Die Lösung, die lediglich $\text{I}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ enthielt, vernetzte nicht. Die Lösung, die lediglich D-1 enthielt, hatte Härtewerte nach Barcol an der Oberseite und an der Unterseite von 56 bzw. 2. Die Lösung, die sowohl $\text{I}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ und D-1 enthielt, hatte Härtewerte nach Barcol an der Oberseite und der Unterseite von 60 bzw. 30.

Die vorstehend ausgeführten Daten veranschaulichen, daß ein erhöhter Polymerisationsgrad und Tiefe der Vernetzung erzielt werden können, indem eine nach der vorliegenden Erfindung vernetzte Zusammensetzung verwendet wird.

Beispiel 2

Es wurden äquimolare Mengen einer Vielzahl von Donatoren den Monomer-Stammlösungen zugesetzt, die 50 Teile Trimethylolpropantrimethacrylat, 50 Teile 1,4-Butandioldimethacrylat, 0,25 Teile CPQ und wahlweise 0,5 Teile des Iodoniumsalzes $\text{I}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ enthielten.

Die resultierenden Lösungen wurden mit sichtbarem Licht bei einer Intensität von 60 mW/cm² (gemessen mit einem tragbaren Photometer/Radiometer der United Detector Technology, Modell 351) bei 400 ... 500 nm bestrahlt. Die Lösungen wurden unter Verwendung eines Glasstabs gerührt und die bis zum Erreichen des Gelierungspunktes erforderliche Zeit aufgezeichnet. In der nachfolgenden Tabelle I sind die Versuchnummer, die Donator-Verbindung, E_{ox} (Donator), Gewichtsprozent Donator und Gelierungszeiten für die mit und

06.12.96

13

ohne Iodonium-Salz hergestellten Lösungen zusammengestellt.
 In Tabelle I sind die Donatoren in der Reihenfolge des im allgemeinen abnehmenden Oxidationspotentials aufgeführt.

Tabelle I

Vers.	Donator	E_{ox} (Donator)	%	Gelierungszeit, s Sensibilis./ Sensibilis./	
Nr.			Donator	Donator	Donator/ Iodonium-Salz
1	Kontrolle	0	>200		190
2	(C.EX.) Acetonitril	2,60	0,124	>200	>190
3	(C.EX.) Nitrobenzol		0,373	>200	>190
4	(C.EX.) Methylethylketon		0,218	>200	>190
5	(C.EX.) 2,5-Dimethyl- 2,4-hexadien	2,10	0,334	>200	>190
6	(C.EX.) Ethylmethyl- thioacetat	1,70	0,407	>200	>190
7	(C.EX.) p-Bromthio- anisol	1,60	0,615	>200	>190
8	(C.EX.) 3,3'-Dimethoxy- biphenyl	1,60	0,649	>200	>190
9	(C.EX.) Tetrahydro- furan	1,60	0,220	>200	>190
10	(C.EX.) Hexaethyl- benzol	1,49	0,492	>200	>190
11	(C.EX.) Methoxy- phenylphenyl-		0,604	>200	188
12	ether (C.EX.) p-Dimethoxy-	1,34	0,418	205	160
13	benzol N,N-Dimethyl- acetamid	1,32	0,264	204	150
14	Phenylacetat	1,30	0,413	>200	>190
15	n-Propylamin	1,30	0,200	90	24

08.12.93

14

Tabelle I (Forts.)

Vers.	Donator	E_{ox}	%	Gelierungszeit, s Sensibilis./ Sensibilis./	Donator/ Iodonium-Salz
Nr.		(Donator)	Donator	Donator	Donator
16	Anilin	1,28	0,282	>200	>190
17	1,3-Dibutyl-		0,570	>200	137
18	thioharnstoff Tetramethyl-		0,352	94	101
19	harnstoff Tetrabutyl-		0,909	38	29
	thioharnstoff				
20	Dipentylamin	1,22	0,477	159	19
21	1,2,4-Tri-	1,12	0,509	>225	55
22	methoxybenzol Hexamethyl-	1,00	0,543	80	50
23	phosphoramid Tripiperidi-	1,00	0,907	52	40
24	nophosphinoxid Trimethyl-		0,483	112	21
25	silylmorpholin N,N-Dimethyl-	1,00	0,410	18	8
26	benzylamin Tris-Dimethyl-		0,580	108	32
	silylamin				
27	Triethanolamin	0,96	0,452	17	6
28	Tris(dimethyl- amino)-phenyl-		0,719	15	9
	silan				
29	Triphenylamin	0,86	0,737	>200	>190
30	Triphenyl-		0,794	>200	172
31	phosphin p-Dimethyl-	0,70	0,452	13	11
32	aminobenzaldehyd N,N-Dimethyl-	0,65	0,410	14	7
33	p-toluidin p-Dimethyl- aminophenyl-	0,65	0,500	13	8
	alkohol				

08.12.96

15

Die vorgenannten Daten veranschaulichen, daß eine erhöhte Vernetzungsgeschwindigkeit unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung erhalten werden kann, und die Daten demonstrieren den Vorteil der Verwendung von p-Donatoren, deren E_{ox} -Wert kleiner oder gleich dem von p-Dimethoxybenzol ist und die ein abspaltbares Wasserstoff-Atom am Kohlenstoff-Atom oder am Silicium-Atom in alpha-Stellung zu dem Donator-Atom aufweisen.

Beispiel 3

Es wurden ähnlich wie in der US-P-4 228 232 (Rousseau) Lösungen zubereitet aus 4,3 Teilen Pentaerythrittetraacrylat, 5,6 Teilen "Oligomer P-II" (Rousseau, Spalte 11, 61 Gewichtsprozent in MEK), 0,30 Teilen Triethylamin, 14,9 Teilen einer Dispersion, die 4,1 % Pigment Red 48 (CI 15865) und 8,2 % Polyvinylformal-Harz ("Formvar 12/85", Monsanto) in n-Propanol-Wasser-Azeotrop enthielt, sowie 74,2 Teilen n-Propanol-Wasser-Azeotrop. Wie das bei Rousseau der Fall war, war die Menge des Triethylamins gerade ausreichend, um die Säure im Oligomer P-II zu neutralisieren, so daß das Triethylamin nicht als Donator diente. Zu 5 Teilen der vorgenannten Lösungen wurden 0,02 Teile $\Phi_2I^+PF_6^-$, unterschiedliche Mengen verschiedener Sensibilisatoren und wahlfweise 0,015 Teile der Donator-Verbindung 9-Julolidincarboxyaldehyd zugesetzt. Die Lösungen wurden sodann mit Rakeln auf gekörntes und anodisiertes Aluminium bei Beschichtungsmassen von 1 bis 2 g/m² aufgetragen und für 2 Minuten bei 66 °C getrocknet. Die resultierenden photosensitiven Druckplatten wurden mit einer Deckschicht mit 5%igem wäßrigen Polyvinylalkohol versehen, der 0,26 Teile Tensid ("Triton X-100", Rohm and Haas) als eine Beschichtungshilfe bei Beschichtungsmassen von 1 bis 2 g/m² enthielt. Die getrockneten Platten wurden durch ein 21-Stufen-Stouffer-Plättchen (Stouffer Graphic Arts) für 2 Sekunden unter Verwendung einer Wolframlichtquelle mit 172.000 Lx bei einem Abstand von 25,4 cm ("Model 70" Transparency Maker, 3M) belichtet. Die belichteten Platten wurden mit einer wäßrigen Lösung aus 4 % n-Propanol, 2 %

08.12.90

16

Natriummetasilikat und 0,06 % Tensid ("Dowfax 2AL", Dow Chemical Company) beschichtet. In der nachfolgenden Tabelle II sind die Versuchnummer, die Art und die Menge des Sensibilisators und seine λ_{max} -Werte, eine Angabe ("ja" oder "nein"), die anzeigt, ob der wahlweise Donator zugesetzt wurde oder nicht, und die Zahl der nach der Belichtung und Entwicklung erhaltenen Vollstufen zusammengestellt. Höhere Stufenwerte geben eine größere Empfindlichkeit an. Ebenfalls wurden Belichtungswerte (in J/cm^2 (erg/cm^2)), die zur Ausbildung einer Vollstufe erforderlich waren; letzte Spalte in Tabelle II) für viele der Platten gemessen, indem die Platten mit kohärentem Licht unter Verwendung eines Argon-Ion-Lasers (488 nm) belichtet wurden oder durch Belichten der Platten an inkohärentem Licht beim Absorptionsmaximum des Sensibilisators unter Verwendung einer 1 kW-Quecksilberhochdruck-Xenonlichtquelle, die durch einen Monochromator mit variabler Frequenz und einer Bandbreite von 20 nm gerichtet wurde. Der Monochromator-Ausgang wurde unter Verwendung eines Radiometers gemessen. Numerisch niedrigere Belichtungswerte zeigen eine erhöhte Empfindlichkeit.

Aus den Daten in Tabelle II kann entnommen werden, daß Platten, die Iodonium-Salz, Sensibilisator und Donator enthalten, empfindlicher sind als Platten, die lediglich Iodonium-Salz und Sensibilisator enthalten. Ein Belichtungswert von $450 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ (450 erg/cm^2) bei 488 nm (Argon-Ion-Laser) wurde erhalten, indem eine Kombination von Diphenyliodonium-Salz, Ketocumarin-Sensibilisator und 9-Julolidincarboxaldehyd (Versuch Nr. 8) verwendet wurde. Zum Vergleich hatten die relativ empfindlichen mit Laser bildfähigen Zusammensetzungen nach Rousseau, Beispiele 18 und 19 (Spalten 18 bis 19), einen Belichtungswert bei 488 nm von lediglich $3.200 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ (3.200 erg/cm^2).

06.12.96

17

Versuch Nr.	Sensibilisator Typ	Menge	λ_{max} , Donator nm	zusätzl. Voll- stuifen(a)	Empfindlichkeit in $J/\text{cm}^2 \times 10^{-7}$ (erg/cm ²) (Wellenlänge)	Tabelle II	
						nm	10.000(b) (488 nm)
1 (C.EX.)	3-(P-Dimethylaminocinnamoyl)-7-dimethylaminocumarin	0,005	475	nein	10		
2	dito	dito	dito ja	13	3.000(b)	(488 nm)	
3 (C.EX.)	3-(P-Diethylaminocinnamoyl)-7-dimethylaminocumarin	0,005	480	nein	13	3.000(b)	(488 nm)
4	dito	dito	dito ja	15	900(b)	(488 nm)	
5 (C.EX.)	9'-Julolidin-4-piperidino-acetophenon	0,008	450	nein	15	900	(450 nm)
6	dito	dito	dito ja	18	300	(450 nm)	
7 (C.EX.)	9-(Diethylaminocinnamoyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyran- [6,7,8-i,j]chinolizin-10-on	0,005	500	nein	14	1.400(b)	(488 nm)
8	dito	dito	dito ja	16	450(b)	(488 nm)	
9 (C.EX.)	9-(4-Dicyanoethylamino-cinnamoyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]-benzopyran[6,7,8-i,j]-chinolizin-10-on	0,005	495	nein	8	(c)	
10	dito	dito	dito ja	12			
11 (C.EX.)	2,3-Bis(9-julolidin)-cyclopentanon	0,005	525	nein	12	3.200	(514 nm)
12	dito	dito	dito ja	14	1.400	(514 nm)	
13 (C.EX.)	9-Ethoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]-benzopyran[6,7,8-i,j]-chinolizin-10-on	0,008	435	nein	16	500	(435 nm)
14	dito	dito	dito ja	18	250	(435 nm)	

08.12.96

Versuch Nr.	Sensibilisator Typ	Menge nm	λ_{max} , Donator nm	Voll- stuifen (a) J/cm ² x 10 ⁻⁷ (erg/cm ²) (Wellenlänge)	Empfindlichkeit in (C)
15 (C.EX.)	2-(4'-Diethylaminobenzyl- idin)-1-indanon	0,008	439	nein	12 (C)
16	dito	dito	ja	14	
17 (C.EX.)	9-Acetyl-1,2,4,5-tetrahydro- 3H,6H,10H[1]benzopyrano-[6,7,8-i,j]chinolizin-10-on	0,008	450	nein	13 3.200 (450 nm)
18	dito	dito	ja	15	
19 (C.EX.)	5,10-Diethoxy-12,16,17- trichlorviolanthren	0,005	540	nein	3 (C)
20	dito	dito	ja	6	

Hinweise zur Tabelle II:

- (a) ... Belichtung unter Verwendung einer Wolframlichtquelle
 (b) ... Belichtung unter Verwendung eines 488 nm-Argon-Ion-Lasers
 (c) ... nicht bestimmt

08.12.96

19

Beispiel 4

Aus den folgenden Bestandteilen wurde eine Beschichtungsbereitung hergestellt:

	<u>% Feststoffe</u>
Acrylamid	43,3
N,N'-Methylenbisacrylamid	4,3
Polyvinylalkohol	51,9
(MW 2000, 75 % hydrolisiert)	
Tensid ("Triton X-100")	0,5

und aufgefüllt auf 11,5 % Feststoffe in einer Acetonitril/Wasser-Mischung von 1:1 (Volumen/Volumen). Unter Verwendung einer Rotlicht-Dunkelkammerlampe wurden beschichtete Proben hergestellt, indem 25 ml-Portionen der vorgenannten Stammlösung mit 0,01 g Sensibilisator und wahlweise zugesetztem 0,1 g $\phi_2I^+PF_6^-$ und/oder 0,1 g STS vereinigt wurden.

Die Proben wurden auf gelatinegetränkte Polyester-Folie unter Verwendung eines #18-Drahtrakels aufgetragen, mit einer Heißluftpistole getrocknet und für 2 Minuten bei 60 °C ofengetrocknet. Die beschichteten Folien wurden unter Vakuum durch ein 21-Stufen-Stouffer-Plättchen unter Verwendung einer Wolframlampe ("Model 70" Transparency Maker, 3M) oder UV-Lichtquelle (2 kW-Berkey Ascor, Berkey Technical Company) belichtet. Die belichteten Proben wurden unter Verwendung eines Wasser/Methanol-Lösemittelgemisches von 3:20 (Volumen/Volumen) entwickelt. Die relative Empfindlichkeit wurde anhand der Stufenzahl (Mittelwert von 3 Proben) bestimmt, die nach der Entwicklung zurückblieben. In der nachfolgenden Tabelle III sind die Ergebnisse für die an sichtbarem Licht belichteten Proben und in der nachfolgenden Tabelle IV die Ergebnisse für die an UV-Licht belichteten Proben zusammengestellt. Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Belichtung im sichtbaren Bereich für 30 Sekunden und im ultravioletten Bereich für 60 Sekunden.

06.12.96

20

Tabelle III
Erhöhte Empfindlichkeit mit sichtbarem Licht

Versuch Nr.	Sensibilisator	$\lambda_{\text{max.}}$ nm	Sensibilis./ Donator		Sensibilis./ Iodonium-Salz	Vollstufen/ Iodonium-Salz
			(c)	(d)		
1	Methylenblau	661	(c)	(c)	3	12
2	Toluidinblau	626	6	(d)	(c)	16
3	Diodeosin	548	(d)	(d)	(c)	16
4	Phenosafranin	520	(d)	(d)	(c)	9
5	1,3-Bis(4-dimethyl- aminobenziliden)- aceton (a)	434	(d)	(d)	11	17
6	Tris(bipyridyl)- ruthenium(+2)- chlorid	453	(d)	(d)	(c)	12
7	Kristallviolett (b)	593	(d)	(d)	(c)	10
8	Eosingelb	517	(d)	(d)	4	12
9	3,3'-Dimethylthio- carbocyaniniodid (a)	553	(d)	(d)	(c)	12

Hinweise zur Tabelle III:

- (a) ... 5 Sekunden Belichtung
- (b) ... 60 Sekunden Belichtung
- (c) ... Bild ging während der Entwicklung verloren
- (d) ... kein Bild erzeugt

08.12.98

21

Tabelle IV
Erhöhte Empfindlichkeit mit ultraviolettem Licht

Versuch Nr.	Sensibilisator	$\lambda_{\text{max. nm}}$	Vollstufen		Sensibilis./ Iodonium-Salz		Sensibilis./ Iodonium-Salz
			Donator	Sensibilisator	Sensibilis./ Iodonium-Salz	Iodonium-Salz	
1	2,5-Bis(cinamyliden)- cyclopentanon	400	(b)	(b)	(b)		8
2	4'-Methoxybenzyliden- 4-nitro-acetophenon	356	(b)	(b)	(b)		11
3	2-(4-Dimethylamino- benziliden)-dimethyl- malonat	377	(b)	(b)	(c)		5
4	Michler's Keton (a)	355	(b)	(b)	(c)		15
5	2-Chlorthioxanthon	387	(b)	(b)	(c)		11

Hinweise zur Tabelle IV:

- (a) ... 15 Sekunden Belichtung bei 40 % Leistung
- (b) ... kein Bild erzeugt
- (c) ... Bild ging während der Entwicklung verloren

08.12.96

22

Die vorgenannten Daten veranschaulichen, daß die Kombination eines Iodonium-Salzes, Sensibilisators und Donators die Bildempfindlichkeit um ein bis zwei Größenordnungen im Vergleich zu Zusammensetzungen erhöhen kann, die lediglich Sensibilisator und Donator oder lediglich Sensibilisator und Iodonium-Salz enthalten.

Beispiel 5

Zur Veranschaulichung des Einflusses von E_{ox} (Donator) auf die Vernetzungsgeschwindigkeit wurde eine Reihe von Zusammensetzungen folgendermaßen ausgewertet. Es wurde eine Monomer-Stammlösung aus 10 % Pentaerythrittetraacrylat in Acetonitril/Wasser von 4:1 (Gewicht/Gewicht) zubereitet. Zu 3 ml-Portionen dieser Lösung in 13 x 100 mm-"Pyrex"-Reagensgläschchen wurden etwa 0,02 g $\Phi_2I^+PF_6^-$ und/oder eine Donator-Verbindung und ausreichend Sensibilisator zugesetzt, um eine Schwärzung zwischen 1 und 2 entsprechend einer visuellen Auswertung zu ergeben. Die Lösungen wurden mit Stickstoff für 2 Minuten vor und kontinuierlich während der Lichtbestrahlung gespült. Die Lichtquelle war eine Kodak "Carousel"-Projektorlampe, die mit einem 440 nm-Filter ausgestattet war. Die relative Geschwindigkeit wurde durch Messen der Gelbildungszeit bestimmt.

In der nachfolgenden Tabelle V wurden zusammengestellt, die Versuchnummer, die Sensibilisatoren und ihre λ_{max} -Werte, die Donator-Verbindungen und ihre E_{ox} -Werte und die Gelbildungszeiten für Lösungen, die Iodonium-Salz plus Sensibilisator, Sensibilisator plus Donator oder Iodonium-Salz plus Sensibilisator plus Donator enthielten.

06.12.96

23

Tabelle V

Versuch Nr.	Sensibilisator Kennzeichnung	λ_{max}	Iodonium- Salz/ Donator	Gelbildungszeit, sec. Sensibilis./ Donator	Iodonium-Salz/ Sensibilisator/ Donator
----------------	---------------------------------	------------------------	-------------------------------	--	--

1	Methylenblau	661	STS	(b)	10
2	Thionin	598	STS	(b)	180
3	dito	598	FC	(c)	<5
4	Phenosafranin	520	STS	(b)	15
5	Diodeosin	548	STS	(b)	<5
6	Fluorescein	491	STS	(b)	15
7	Kristallviolett	588	STS	(b)	>300
8	dito	588	FC	(c)	120
9	Malachitgrün	614	STS	(b)	>300
10	dito	614	FC	(c)	60
11	3,3'-Dimethylthiocarbonaniodid	553	STS	(b)	30
12	2,6-Bis(4-dimethylamino-styryl)-1-methylpyridiniumiodid	490	STS	(b)	90
13	dito	490	FC	(c)	90
14	Tris(Bipyridyl)ruthenium(+2)-chlorid	453	STS	60	<10
15	1-Methylaminanthrachinon	502	STS	(b)	45
16	1,2,2-Tricyan-1-(4-dimethylaminophenyl)ethylen	525	STS	(b)	(b)
17	dito	525	FC	(c)	90

Hinweise zur Tabelle V:

(a) ... STS = Natrium-p-toluolsulfinaat ($E_{\text{Ox}} = 0,76$); FC = Ferrocyanid ($E_{\text{Ox}} = 0,2$)

(b) ... keine Reaktion

(c) ... nicht bestimmt.

08.12.98

24

Die vorgenannten Daten veranschaulichen, daß bei abnehmendem E_{ox} (Donator) die Vernetzungsgeschwindigkeit in der Regel zunimmt (siehe auch Tabelle I).

Beispiel 6

Es wurde eine Polyester-Gewebeunterlage (gewebtes, gesponnenes Polyester-Tuch, 0,03 g/cm², Milliken) mit Harz imprägniert, indem die Rückseite mit einer UV-vernetzbaren Harzmischung getränkt wurde, die durch Vereinigen von 75 Teilen Epoxy/Acrylat-Harz ("Novacure 3500", Interez), 15 Teile Pentaerythrittriacrylat, 9 Teile n-Vinylpyrrolidon und 1 Teil alpha,alpha-Dimethoxy-alpha-phenylacetophenon vereinigt wurden, wonach das Harz unter UV-Licht in Luft unter Verwendung einer Energiedichte von 0,3 J/cm² vernetzt wurde.

Es wurde ein Schichtschleifmittel-Bindemittelharz hergestellt aus einer 50:50-Mischung des Triacrylats des Trishydroxyethylsiocyanurats und des Triacrylats des Trimethylolpropans, gefüllt mit 50 % Calciumcarbonat. 0,25 Teile von jeweils $\phi_2I^+PF_6^-$, CPQ und D-1 wurden in das Bindemittelharz eingemischt.

Die harzimprägnierte Unterlage wurde mit dem Bindemittelharz durch Rakeln bis zu einer Schichtdicke von 0,1 mm beschichtet und danach mit Al₂O₃-Mineral einer Körnung von 50 tropfbeschicht. Das Bindemittel wurde unter Stickstoff und Verwendung einer Lichtquelle hoher Intensität im sichtbaren Bereich (Modell F440 mit 4V678-Lampe, Fusion Systems), die in einem Abstand von etwa 15 cm betrieben wurde, in 5 bis 10 Sekunden unter Stickstoff vernetzt. Die mikroskopische Untersuchung des vernetzten ((gehärteten)) Schleifmittels zeigte, daß die Vernetzung im gesamten Volumen des Bindemittels und sogar unterhalb einzelner Mineralkörner stattgefunden hatte. Vergleichsweise verblieben, wenn das Photoinitiatorsystem aus dem Harz ausgeschlossen wurde und eine Dosis von 5 Mrad der Elektronenstrahlbestrahlung (250 KV-Beschleunigungspotential) eingesetzt wurde, um das Vernetzen zu bewirken, kleine Reste von flüssigem, nichtvernetzten Harz unterhalb der einzelnen Mineralkörner, wobei die Körner auf der Unterlage schlecht hafteten.

Es wurde eine Probe des beschichteten Schleifmittels einer Leimungsbeschichtung mit dem gleichen Harzsystem unterzogen, indem ein Beschichtungsgewicht verwendet wurde, das gerade ausreichend war, um die Mineralkörner zu überziehen. Die Leimungsbeschichtung wurde unter der Lichtquelle mit Licht im sichtbaren Bereich vernetzt, die auch zum Vernetzen der Aufbauschicht verwendet wurde. Das resultierende Schichtschleifmittel wurde unter Verwendung eines Schwingschleif-Apparates ("Rocker Drum") auf einem 6 mm dicken Werkstück aus 1018-C-Stahl bewertet. Nach 500 Zyklen wurde kein Herauslösen festgestellt, und es wurden im Mittel 0,77 g Stahl abgetragen. Es wurde eine Vergleichsschleifmittelprobe hergestellt, indem eine Aufbauschicht verwendet wurde, die das gleiche Photoinitiatorsystem (vernetzt unter Verwendung von Licht im sichtbaren Bereich) und eine Leimungsschicht hatte, die das Photoinitiatorsystem nicht enthielt (vernetzt unter Verwendung eines Elektronenstrahls). Das Vergleichsschleifmittel zeigte nach lediglich 20 Zyklen ein Herauslösen, wobei lediglich 0,02 g Stahl abgetragen wurden.

Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn Sensibilisatoren, wie beispielsweise Benzil, 2-Chlorthioxanthon und Fluorenon, für Kamperchinon ersetzt wurden. Eine verbesserte Gebrauchsfähigkeitsdauer von nichtvernetztem Harz und Stabilität bei Umgebungslicht wurden erhalten, wenn Donatorverbindungen wie Ethyl-p-dimethylaminobenzoat, p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Dimethylaminobenzonitril für p-Dimethylaminophenethylalkohol ersetzt wurden.

Das vorstehend beschriebene Schleifmittel-Bindemittelsystem sollte ein nützliches Ergänzungsprodukt für standardgemäße Bindemittel auf Phenolharz-Basis sein und könnte einen verminderten Energieverbrauch sowie einen höheren Fertigungsausstoß bieten.

Beispiel 7

Es wurde ein mit sichtbarem Licht vernetzungsfähiger Klebstoff für orthodontische Klammern hergestellt, indem 197 Teile BisGMA, 197 Teile TEGDMA, 1.618 Teile Silan-behandelte

08.12.96

26

Mikropartikel (Beispiel 1 der US-P-4 503 169), 33 Teile pyrogenes Siliciumdioxid ("R-972", Degussa), 2 Teile $\Phi_2I^+PF_6^-$, 1 Teil CPQ und 3 Teile Triethanolamin miteinander gemischt wurden, um eine pastenähnliche Zusammensetzung zu ergeben. Es wurde ein Rinderschneidezahn in einen kreisrunden Acrylharz-Zylinder eingegossen und die labiale Oberfläche des Zahns mit einer Bimsteinaufschämmung gereinigt, gespült, getrocknet und mit gelierter, 37%iger Phosphorsäure für 1 Minute geätzt. Der Zahn wurde mit destilliertem Wasser für 45 Sekunden gespült, luftgetrocknet, und auf seiner geätzten Oberfläche mit einer Grundierung auf Methacrylat-Basis überzogen ("Light-Curable Enamel Bond", 3M), mit Luft zum Ausgleichen der Grundierung angeblasen und für 20 Sekunden mit einer tragbaren Lampe zum vernetzen ("Visilux", 3M) bestrahlt.

Ein dünner Film des vorstehend beschriebenen Klebstoffes für orthodontische Klammern wurde auf die gesamte Rückseite einer orthodontischen Standardklammer aus rostfreiem Stahl (4,0 mm x 4,0 mm, 100 mesh-Unterlage) aufgetragen. Die Klammer wurde sodann fest gegen den geätzten und grundierten Rinderzahn gepreßt. Das Lichtausgangsende wurde in einem rechten Winkel zur Vorderseite der Klammer mit einem Abstand von etwa 3 mm orientiert und für 20 Sekunden Licht aufgestrahlt.

Unter Anwendung der vorstehend beschriebenen Prozedur wurden 50 Klammern mit Zähnen verbunden. Die resultierenden, gehärteten Zahn/Klammern-Gruppen wurden über verschiedene Zeitdauern aufbewahrt und danach in die feste Spannbacke einer "Instron"-Zugprüfmaschine (Instron Engineering Corporation) eingespannt. Die bewegliche Spannbacke der Prüfmaschine wurde an der Klammer unter Verwendung von orthodontischem Draht befestigt. Die Scherkraft, die zur Herbeiführung eines Klebbruches benötigt wurde, wurde bei einer Spannklaue-Trenngeschwindigkeit von 2 mm/min getestet und ein Mittelwert von 5 Proben für die jeweilige Lagerdauer bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle VI sind die Lagerzeiten und die gemessenen mittleren Scherfestigkeiten für den vorstehend

06.12.98

27

beschriebenen Klebstoff zusammen mit den Vergleichswerten für einen konventionellen orthodontischen Zweikomponentenklebstoff mit chemischer Vernetzung ("Concise" Nr. 1960, 3M) und eines kommerziell verfügbaren einkomponentigen, mit Licht härtbaren orthodontischen Klebstoff ("Heliosit", Vivadent, vernetzt nach den Anweisungen des Herstellers) zusammengestellt.

Tabelle VI
Lagerzeit mittl. Scherfestigkeit der Klebung, kgf/cm²
Klebstoff von Beisp. 7 Concise Heliosit

30 Sekunden	103,3	(c)	53,6
2 Minuten	112,3	(c)	68,5
5 Minuten	102,9	82,0	77,2
10 Minuten	99,1	105,6	80,0
1 Stunde(a)	142,9	150,0	86,1
24 Stunden(a)(b)	134,9	115,6	93,4
3 Monate(a)	160,1	(c)	(c)
6 Monate(a)	186,5	(c)	(c)
12 Monate(a)	172,2	(c)	(c)
18 Monate(a)	161,6	(c)	(c)

Hinweise zur Tabelle VI:

(a) ... gelagert in destilliertem Wasser bei 37 °C

(b) ... Mittelwert von 10 Proben, hergestellt unter Verwendung zweier verschiedener Klebstoffchargen

(c) ... nicht bestimmt

Der kommerzielle, chemisch vernetzende Klebstoff erfordert mindestens 5 Minuten Wartezeit vor Aufbringung des Drahtbogens. Der kommerzielle, mit Licht vernetzbare Klebstoff erfordert ebenfalls eine gewisse Wartezeit vor Aufbringung des Drahtbogens, wobei seine Bruchfestigkeit als unzureichend hoch angesehen wird, um gelegentlichen Klebruch zu verhindern. Im Gegensatz dazu zeigt der aus dem erfindungsgemäßen Photoinitiatorsystem hergestellte Klebstoff einen raschen Aufbau der Festigkeit und eine hohe Klebruchfestigkeit. Er sollte eine sofortige Aufbringung des Drahtbogens ermöglichen und das Auftreten eines vorzeitigen Klebruches der Brücke verringern.

Für den Fachmann auf dem Gebiet sind zahlreiche Abänderungen und Modifikationen an der vorliegenden Erfindung offensichtlich, ohne vom Schutzmfang der vorliegenden

08.12.96

28

Erfindung abzuweichen. Es wird davon ausgegangen, daß die vorliegende Erfundung nicht auf die hierin dargelegten veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt ist.

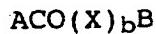
08.12.98

29

88302778.1

Patentansprüche

1. Additionspolymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:
 - (a) radikalisch polymerisierbares Monomer und
 - (b) Photoinitiatorsystem, löslich in dem Monomer und umfassend photochemisch wirksame Mengen von:
 - (i) Aryliodonium-Salz,
 - (ii) sensibilisierende Verbindung, die irgendwo innerhalb des Wellenlängenbereichs von 300 ... 1.000 Nanometer Licht absorbieren kann und 2-Methyl-4,6-bis(trichlor-methyl)-s-triazin sensibilisieren kann, sowie
 - (iii) Elektronendonator-Verbindung mit einem Oxidationspotential E_{ox} , dadurch gekennzeichnet, daß der Donator verschieden ist von der sensibilisierenden Verbindung und Null < E_{ox} (Donator) $\leq E_{ox}$ (p-Dimethoxybenzol) gilt, wobei die Elektronendonator-Verbindung auf mindestens eine der folgenden Verbindungen (i) des Aryliodonium-Salzes und (ii) der sensibilisierenden Verbindung als Elektronendonator wirkt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß E_{ox} (Donator) bezogen auf eine gesättigten Kalomel-Elektrode zwischen 0,5 und 1 Volt liegt.
3. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die sensibilisierende Verbindung die Formel hat:



worin X CO oder CR^1R^2 ist, worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aralkyl sein können, b ist Null oder 1 und A und B können gleich oder verschieden sein und können substituiertes oder nichtsubstituierte Aryl-, Alkyl-, Alkaryl- oder Aralkyl-Gruppen sein oder A und B können gemeinsam eine cyclische Struktur bilden, die ein substituierter oder nichtsubstituierter cycloaliphatischer, aromatischer, heteroaromatischer oder kondensierter Ring sein kann.

4. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die sensibilisierende Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Ketonen, Cumarin-Farbstoffen, Xanthen-Farbstoffen, Acridin-Farbstoffen, Thiazol-Farbstoffen, Thiazin-Farbstoffen, Oxazin-Farbstoffen, Azin-Farbstoffen, Aminoketon-Farbstoffen, Porphyrinen, aromatischen polycyclischen Kohlenwasserstoffen, p-substituierten Aminostyrylketon-Verbindungen, Aminotriarylmethanen, Merocyaninen, Squarylium-Farbstoffen und Pyridinium-Farbstoffen; und daß der Donator ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Aminen, Amiden, Ethern, Carbamiden, Ferrocen, Sulfinsäuren und ihren Salzen, Salzen von Ferrocyanid, Ascorbinsäure und ihren Salzen, Dithiocarbaminsäuren und ihren Salzen, Salze von Xanthaten, Salze von Ethylendiamintetraessigsäure und Salze von Tetraphenylborsäure.

5. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Donator ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Donatoratom ist, und ein abspaltbares Wasserstoffatom an einem Kohlenstoff- oder Siliciumatom in alpha-Stellung zu dem Donatoratom gebunden ist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Donator ein tertiäres Amin umfaßt, das einen aromatischen Ring mit mindestens einer elektronenabspaltenden Gruppe an dem Ring aufweist.

7. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung auf jeweils 100 Gewichtsteile des Monomers von dem Aryliodonium-Salz, der sensibilisierenden Verbindung und dem Donator jeweils 0,005 ... 10 Gewichtsteile enthält.

8. Zusammensetzung nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die sensibilisierende Verbindung Campherchinon aufweist, wobei die Zusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung 10 % ... 90 Gewichtsprozent verstärkende und/oder streckende Füllstoffe enthält,

08.12.98

31

und daß die Zusammensetzung als ein photovernetzbarer Klebstoff auf eine orthodontische Klammer angewendet wird oder in Form eines photovernzbaren Composites vorliegt, der für die Verwendung als dentales Restaurativ geeignet ist.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens eine Julolidinyl-Verbindung enthält und in Form einer photovernzbaren oder photovernzten, ein Bild aufweisenden Beschichtung auf einem Substrat vorliegt.

10. Verfahren zur Additionspolymerisation einer Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mit Licht bestrahlt wird, das eine Wellenlänge von 300 bis 1.000 Nanometer hat, bis die Zusammensetzung geliert oder härtet, und ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung umfaßt:

- (a) radikalisch polymerisierbares Monomer und
- (b) Photoinitiatorsystem, umfassend photochemisch wirksame Mengen von:
 - (i) Diphenyliodonium-Salz,
 - (ii) die sensibilisierende Verbindung sowie
 - (iii) die Elektronendonator-Verbindung, welcher Donator von der sensibilisierenden Verbindung verschieden ist und für den $0,5 < E_{ox}$ (Donator) ≤ 1 Volt gilt.

M 4412